

(19) Japan Patent Office  
Patent Gazette

(11) Patent Application Publication  
S53-29722

(51) Int. Cl<sup>2</sup>  
D21C 9/10  
D21C 9/16

Classification Symbol  
(52) Japanese Classification  
39 A 482

Internal ID Number  
6365-47

(44) Application Examined  
August 23, 1978

Number of Inventions: 3

(Total 3 pages)

(54) Bleaching method of pulp

(21) Patent Application S51-63889  
(22) Filed on June 1, 1976  
Unexamined Application No. S52-148203  
(43) December 9, 1977

(72) Inventor: Akio Onda

4-26-2 Nukui Nerima-ku, Tokyo

Same: Tokuo Yamamoto  
251-15 Shinden Tenma-cho, Shizuoka

Same: Mitsuo Katsuchi  
4-6-12 Imaizumi, Fuji

Same: Tsuneo Yamazaki  
2317 Kanbara, Kanbara-cho Kanbara-gun, Ihara-gun

Same: Atsuhiro Katsuyama  
2111-74 Komagoe, Shimizu

Same: Toshiaki Akabane  
7-10-5 Otsuka-cho Yukigaya Ota-ku, Tokyo

(71) Applicant: Agency of Industrial Science and Technology  
(74) Designated Representative: Yoichiro Masuko  
(71) Applicant: Shizuoka Prefecture

Same: Chisso Engineering, Co., Ltd.  
2-7-3 Marunouchi, Chiyoda-ku Tokyo

#### (57) Scope of Patent Claims

1. A bleaching method for pulp wherein non-bleached pulp is bleached by combining a Rongalit bleaching process after a bleaching process using hydrogen peroxide.
2. A method in accordance with Claim 1, wherein other publicly known bleaching processes are used in combination as a pre- or post-process to a bleaching process in which a Rongalit bleaching process is combined, after a bleaching process is conducted that uses hydrogen peroxide.
3. A method in accordance with Claim 1, wherein non-bleached or semi-bleached pulp pre-processed with hypo-chloride is used as the pulp material.

#### Detailed Description of the Invention

The present invention pertains to an effective bleaching method for non-bleached or semi-bleached chemical pulp, semi-chemical pulp such as SCP and CGP, pulp that is produced from ground pulp or waste paper.

Increasing the whiteness of the pulp is extremely important in order to increase the added value of the pulp. However, the degree of the whiteness of the non-bleached pulp, which is a crude material, significantly varies and the difficulty of the bleaching varies, depending on the wood material and manufacturing method. Therefore, there have been a variety of bleaching methods invented throughout the past, and several of them have been actually industrially applied. As a bleaching agent, normally, an oxidizing agent such as chlorine, chlorine dioxide, hydrogen peroxide or oxygen-alkali, or a reduction agent such as sulfite gas and bisulfite soda is used.

Among the above, hydrogen peroxide, sulfite gas and bisulfite soda and zinc hydrosulfite, etc., are mild bleaching agents that can be easily applied and they can increase the whiteness by 3 to 15 degrees. However, bleaching of pulp to a high whiteness degree is not easy and in addition, there has been a problem in that a large amount of bleaching agent has to be used in order to achieve the objectives.

Chlorine and bleaching powder are powerful bleaching agents, however, they have a flaw such that the pulp turns a reddish brown when they are applied to pulp with a large lignin content such as craft pulp, semi-chemical pulp or ground pulp, and instead, the whiteness degree is decreased. In addition, a bleaching method that uses an oxygen-alkali has attracted attention as a bleaching method in which no chlorine compound exists in the waste water, however, it has the flaw that not only does it require a high-pressure reactor but also it is difficult to significantly improve the degree of whiteness.

Consequently, it has not been easy to obtain pulp with a high whiteness degree with only a one-step bleaching that uses the above-mentioned bleaching agents individually. Moreover, there are flaws in that the strength of the pulp is reduced due to damaged fibers, and in addition there is a decrease in the bleaching yield. Therefore, a so-called multiple-step bleaching method in which the above-mentioned bleaching methods are skillfully combined has appeared. As a result, further improvement has allowed the bleaching of even difficult-to-bleach pulp to a high-whiteness level, such as craft pulp, which was believed to be impossible to bleach to a high-whiteness level. However, in order to bleach these pulps to a high-whiteness level, repeating an extremely complicated

bleaching process such as 5 to 8-step bleaching, has been relied on and in addition, it has been inconvenient because it required the handling of dangerous materials such as chlorine gas, high pressure oxygen-alkali or chlorine dioxide, or unstable materials such as dicychydrosulfite [sic.]. Furthermore, there also is the flaw that an increase in the number of bleaching steps increases the amount of water used, and consequently, large amounts of wastewater from bleaching have to be treated.

The present inventors have carried out diligent research over a long period time using only materials that are easy to handle. At this time, using semi-chemical pulp (unbleached whiteness degree of 30), which is difficult to bleach and which only reaches a whiteness degree of 34 even if a drug content of 3% (hereinafter drug content is indicated as per bone dry) is used during the hydrogen peroxide-only bleach process, they were successful in obtaining bleached pulp with a whiteness degree of 42 by additionally bleaching with 2% Rongalit after bleaching with 2% hydrogen peroxide. (Hereinafter the present invention is referred to as the hydrogen peroxide-Rongalit bleaching method.)

As the result of many experiments and further research, it was found that the present invention has an extremely wide range of applications and although the bleaching effect varies depending on the type of material pulp, the whiteness significantly increased overall, and in addition, it can be easily applied in industrial applications.

In other words, it was found that the hydrogen peroxide-Rongalit bleaching of the present invention can be widely applied to a variety of pulps from non-bleached and semi-bleached chemical pulp, semi-chemical pulp, ground pulp and pulp recycled from waste paper, and shows a superior effect in improving the whiteness. In addition, the bleaching process with hydrogen peroxide of the hydrogen peroxide-Rongalit bleaching method can sufficiently obtain the objectives by being maintained for 1 hour at 40 to 70°C as in the normal hydrogen peroxide bleaching method. The bleaching using Rongalit can achieve a sufficient bleaching effect by being maintained for 1 hour at 40 to 70°C as well. Moreover, Rongalit is a relatively stable reduction agent so that it can be used without reducing the strength of the pulp at 100°C or more, and high-temperature bleaching allows the bleaching time to be reduced to 20 minutes or less. Furthermore, the hydrogen peroxide-Rongalit method of the present invention does not require rinsing after the bleaching process by hydrogen peroxide, prior to the bleaching process by Rongalit, allowing the amount of water to be significantly reduced. In addition, throughout the pre- and post processing of the hydrogen peroxide-Rongalit bleaching method, the liquid ratio can be reduced to 2 liter/kg, and so-called vapor phase bleaching can be easily carried out, allowing the saving of energy such as steam and also the waste water from bleaching can be recovered in a relatively concentrated state and there are no chlorine compounds due to the bleaching agent in the waste water from bleaching. Therefore it is extremely advantageous when recovering the drug by concentrating the waste-bleaching agent along with the cooked liquor or the pulp.

In addition, the present inventors carried out further research and obtained additional improvement in the bleaching effect by combining a pre-process using other bleaching agents and post-processing using other bleaching agents with the hydrogen peroxide-Rongalit process of the present invention.

In particular, it is notable that by combining the hydrogen peroxide-Rongalit method after a hypo-chloride process, and without using a toxic gas such as chlorine dioxide, and using non-bleached craft pulp, which has previously been considered to be

difficult to bleach, a high-whiteness state was obtained without damaging the pulp fiber (hereinafter referred to as hypo-chloride-hydrogen peroxide-Rongalit bleaching.)

Using the examples of embodiment, the present invention is explained in detail as follows.

#### Example of Embodiment 1

Hydrogen peroxide-Rongalit bleaching was carried out on 100 g of semi-chemical pulp with a whiteness of 30 (in the embodiment, the amount of pulp is indicated as a bone dry amount) at a liquid ratio of 10 liter/kg. In other words, the pulp was dissolved in water, 2% of hydrogen peroxide was added per pulp during the hydrogen peroxide process, the pH was adjusted from 10 to 11 by adding sodium hydroxide (the amount of sodium hydroxide +1.5%) and the mixture was maintained for 1 hour at 55°C. The whiteness of the pulp reached 32. During the Rongalit bleaching process, 2% of Rongalit was added to the pulp after the hydrogen peroxide bleaching process and then maintained for 1 hour at 70°C. Then a pulp with a whiteness degree of 55 was obtained.

Under the same conditions, pulp recycled from waste paper and semi-bleached craft pulp was bleached and the whiteness degree of the recycled pulp from the waste paper and the semi-bleached craft pulp was successfully improved by 10 and 30, respectively.

#### Embodiment 2

(Hypo-hydrogen peroxide-Rongalit bleach [sic.]) was carried out on 100 g of non-bleached craft pulp with a whiteness degree of 22 at a liquid ratio of 2 liter/kg. Namely, the pre-process hypo-chlorite bleaching process is such that after dissolving pulp in water, 6% of bleaching powder is added per pulp, and the pH is adjusted to be 10 to 11 with sodium hydroxide, and then the mixture is maintained for 1 hour at 55°C. After it is processed with hydrogen peroxide, 2% of Rongalit was added and maintained for 20 minutes at 100°C. Consequently, bleached pulp with a whiteness degree of 70 was obtained.

## 特許公報

昭53-29722

⑬Int.Cl.<sup>2</sup>  
D 21 C 9/10  
D 21 C 9/16識別記号 ⑭日本分類  
39 A 482厅内整理番号 ⑮公告 昭和53年(1978) 8月23日  
6365-47

発明の数 3

(全3頁)

1

2

## ⑯パルプの漂白法

⑰特 願 昭51-63889  
 ⑰出 願 昭51(1976)6月1日  
 公開 昭52-148203  
 ⑯昭52(1977)12月9日

⑰發明者 御田昭雄  
 東京都練馬区貫井4の26の2  
 同 山本登久男  
 同 静岡市伝馬町新田251の15  
 同 勝地光雄  
 同 富士市今泉4の6の12  
 同 山崎恒夫  
 静岡県庵原郡蒲原町蒲原2317  
 の6  
 同 勝山牧弘  
 清水市駒越2111の74  
 同 赤羽利昭  
 東京都大田区雪ヶ谷大塚町7の  
 10の5

⑰出願人 工業技術院長  
 ⑰指定代理人 益子洋一郎  
 ⑰出願人 静岡県  
 同 チツソエンジニアリング株式会社  
 東京都千代田区丸の内2の7の3

## ⑯特許請求の範囲

- 過酸化水素による漂白工程のあとにロンガリットによる漂白工程を組合せて、未晒パルプを漂白することを特徴とするパルプの漂白法。
- 過酸化水素による漂白工程のあとにロンガリットによる漂白工程を組合せた漂白工程に対し、その前及び(又は)後の工程として他の公知漂白工程を組合せた特許請求の範囲第1項の方法。
- ハイポクロライドで前処理した未晒パルプ又は半晒パルプをパルプ原料として用いる特許請求の範囲第1項の方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は未晒または半晒の化学パルプ、SCPおよびCGP等の半化学パルプ、碎木パルプまたは故紙等から再生されたパルプ等を有効に漂白する方法に関するものである。

パルプの白色度を上げることはパルプの付加価値を高めるため、極めて重要なことである。しかし原料の未晒パルプが既に原木と製造法によつて白色度を大きく異にし、また漂白の難易を異にしている。そのため從来から多くの漂白法が発明され、その幾つかは現に工業的に実施されている。漂白剤としては通常塩素、二酸化塩素、過酸化水素および酸素-アルカリのような酸化剤か、亜硫酸ガス、重亜硫酸ソーダおよびジンクハイドロサルフアイトのような還元剤が用いられて来た。

そのうち過酸化水素、亜硫酸ガス、重亜硫酸ソーダおよびジンクハイドロサルフアイト等は簡便に使える温和な漂白剤であり、その使用により3~15程度の白色度の上昇が望めることが多いが、パルプを高白色度まで漂白することは容易でなく、しかもその目的のためには大量の漂白剤を使用しなければならないと云う欠点があつた。

一方塩素や晒粉は強力な漂白剤であるが、クラフトパルプ、半化学パルプおよび碎木パルプのようにリグニンの含有量の大きいパルプに使用すれば、パルプは赤褐色に変わりかえつて白色度を低下させる場合も多いなどの欠点を有していた。また酸素-アルカリを用いる漂白法は晒水中に塩素化合物が入らない漂白法として注目されているが、高圧反応装置を必要とするほか、白色度を大きく向上させるのが困難だという欠点を有していた。

しかしてこれらの漂白剤を単独で使いわゆる一段漂白のみでは高い白色度のパルプを得ることは容易でなく、紙維が損傷を受けパルプ強度が低下するうえ晒歩留も低下すると云う欠点を持つていた。そのため、これら漂白法を巧みに組合わせ

といわゆる多段漂白法が現われ、さらに改良が進められた結果、かつては高白色度までは到底漂白が不可能とされて来たクラフトバルブのような難漂白性のバルブまで、高白色度に漂白が可能となつた。しかし、このようなバルブを高白色度まで漂白するには通常5~8段漂白と云うような極めて煩雑な漂白工程の繰返しに頼らざるを得なかつたし、塩素ガス、高圧の酸素ーアルカリや、二酸化塩素のような危険な物質やジシクハイドロサルファイトのように不安定な物質を取扱わなければならぬ不便さがあつた。また漂白段数を多くすれば勢い用水原単位は増加し、それに応じて大量に副生する晒排水を処理しなければならなくなるなどの欠点を有していた。

本発明者らは取扱いが容易な物質のみを用ひ比較的段数の少なくてすむ、効果的な漂白法を求める多年鋭意研究を進めて來たが、今回過酸化水素のみによる漂白工程では薬品使用量を3%（薬品使用量は以下対絶乾バルブ表示）にしても白色度が34%しかならない難漂白性の半化学バルブ（未晒で白色度30%）を試料とし、過酸化水素使用量2%で漂白後さらにロンガリットを2%使用して漂白することにより、白色度42%の晒バルブを收得することに成功した（この発明を以下過酸化水素ーロンガリット漂白法と略記する。）

本発明者らはさらに多くの実験を重ね、研究を進めた結果、この発明は適用範囲が極めて広くその漂白効果は原料バルブの種類によつて異なるが白色度はいずれも大きく上昇し、しかも工業的に容易に実施出来るものであることが判つた。

すなわち、本発明による過酸化水素ーロンガリット漂白法は未晒および半晒の化学バルブ、半化学バルブ、碎木バルブならびに故紙から再生したバルブに至るまで各種バルブに広く適用でき、白色度の向上にすぐれた効果を示すことがわかつた。<sup>35</sup>また過酸化水素ーロンガリット漂白法の過酸化水素による漂白工程は通常の過酸化水素漂白法と同様40~70℃で1時間保持すれば十分その目的が達せられ、ロンガリットによる漂白も40~70℃で1時間保持すれば漂白効果は充分挙げられる。しかもロンガリットが比較的安定な還元剤であるため100℃以上においてもバルブの強度を低下させずに使用可能で、高温漂白により漂白時間を20分以下に短縮することが可能となつ

た。しかも、本発明による過酸化水素ーロンガリット漂白法においては過酸化水素による漂白工程の後でロンガリットによる漂白工程に移る前に必ずしも水で洗浄する必要がないので用水原単位を5大巾に減少することが可能である。しかもこの過酸化水素ーロンガリット漂白法の前段、後段の漂白工程を通じ液比2ℓ/kg程度まで液比を減らし、いわゆる気相漂白を行うことも容易となつたため、蒸気等のエネルギーの節約に役立ち、晒廃液が比較的濃厚な状態で回収でき、しかも晒廃液中に漂白剤に由来する塩素化合物が入らなくなるので、バルブの蒸解廃液と一緒に晒廃液を濃縮燃焼処理し薬液を回収しようとする場合には極めて有利である。

15 さらに本発明者らは研究を進め本発明の基本部分の過酸化水素ーロンガリット漂白工程の組合せに他の漂白剤による前処理工程を組合せたり、他の漂白剤による後処理工程を組合せたりすることにより、さらに漂白効果を一段と向上させることが出来るようになつた。

特にハイポクロライト処理後に、この過酸化水素ーロンガリット漂白法を組合せることにより塩素または二酸化塩素のような有毒ガスを一切用いないでも、従来から難漂白性のバルブとされて来た25未晒クラフトバルブを試料とし、バルブの繊維の損傷の少ない状態で高白色度まで漂白することに成功したことは特筆すべき成果である（以下ハイポクロライトー過酸化水素ーロンガリット漂白と略記。）

30 以下実施例をもつて本発明を詳細に説明しよう。  
実施例 1

白色度30%の半化学バルブを100g（実施例ではバルブの使用量は絶乾量で表示）とり、本発明による過酸化水素ーロンガリット漂白を液比10ℓ/kgで行つた。すなわちバルブに水を加えて離解し、過酸化水素による漂白工程は、バルブに対し過酸化水素を2%加え、カセイソーダを加えpH10~11に調整（カセイソーダ使用量1.5%）し、55℃で1時間保持した。この間バルブの白色度は32%達した。ロンガリットによる漂白工程は過酸化水素漂白処理後のバルブにロンガリットを2%加え70℃で1時間保持し白色度55%のバルブを收得した。

同様条件で故紙から再生したバルブおよび半晒

5

のクラフトバルブ等を漂白し、故紙の再生バルブについては白色度を10、半晒のクラフトバルブについては白色度を30上昇させることに成功した。

## 実施例 2

白色度22の未晒クラフトバルブを100gとり、(ハイポー過酸化水素一ロンガリット漂白)

6

を液比2ℓ/kgで行つた。すなわち、前処理のハイポクロライト漂白工程は、バルブに水を加えて離解したのち、晒粉をバルブに対し6%加え、カセイソーダでpH10~11に調整し、55℃で5時間保持した。過酸化水素処理後さらにロンガリットを2%加え100℃で20分間保持し白色度70の晒クラフトバルブを收得した。